

# Основы термодинамики

# Число степеней свободы молекулы

Внутренняя энергия – кинетическая энергия хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и потенциальная энергия взаимодействия этих частиц.

Число степеней свободы  $i$  – это число независимых координат, с помощью которых определяется положение тела в пространстве.

Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул:

для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ , а на каждую колебательную степень свободы – в среднем энергия, равная  $kT$ .

### Средняя энергия молекулы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT ,$$

где  $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$

### Внутренняя энергия 1 моля газа:

$$U_m = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT$$

### Внутренняя энергия для произвольной массы $m$ газа:

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT , \text{ или } U = \nu C_v T$$

где  $M$  – молярная масса,  $\nu$  – количество вещества,

$C_v$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

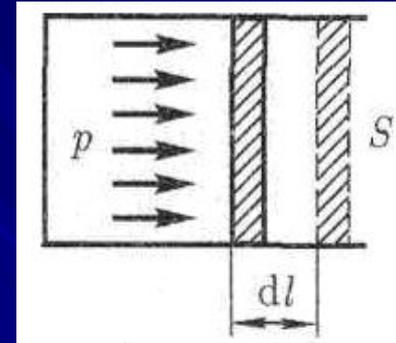
# Работа газа при изменении его объема

Газ, расширяясь, производит работу над поршнем

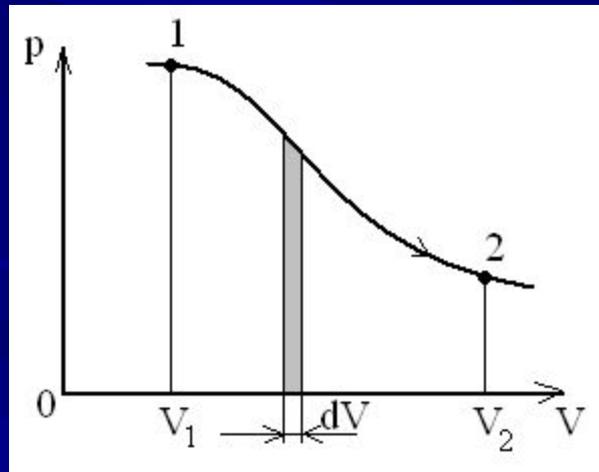
$$\delta A = Fdl = pSd\ell = pdV$$

Полная работа  $A$  газа при изменении его объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$



Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически



# Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия системы может изменяться при совершении над системой работы или сообщении ей теплоты

## 1) Первое начало термодинамики:

Изменение внутренней энергии системы при ее переходе из одного состояния в другое равно сумме количества теплоты, подведенного системе извне, и работы внешних сил, действующих на нее.

$$\Delta U = Q + A_{\text{вн}}$$

$U$  – внутренняя энергия;       $Q$  – количество теплоты;

$A$  – работа внешних сил.

Т.к. работа внешних сил равна работе системы, взятой с противоположным знаком, то

$$\Delta U = Q - A$$

$$Q = \Delta U + A$$

## 2) Первое начало термодинамики

Количество теплоты, подведенное системе идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы над внешними телами.

# Теплоемкость

**Теплоемкостью** тела называется величина равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1 К.

$$c_T = \frac{\delta Q}{dT} \quad [c] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

**Удельная теплоемкость вещества** - величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad c = [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]$$

**Молярная теплоемкость** - величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT} \quad C_m = [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

Удельная теплоемкость  $c$  связана с молярной  $C_m$ :

$$C_m = cM$$

Первое начало термодинамики для 1 моль газа

$$C_m dT = dU_m + pdV_m$$

**Молярная теплоемкость газа при постоянном объеме:**

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{i}{2}R$$

**Молярная теплоемкость газа при постоянном давлении:**

$$C_P = \frac{dU_m}{dT} + \frac{pdV_m}{dT}$$

$$C_P = C_V + R \quad \text{- уравнение Майера}$$

$$C_P = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R \quad \text{Молярная теплоемкость газа при постоянном давлении}$$

# Применение первого начала термодинамики к изопротессам

## 1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ )

Газ не совершает работы над внешними силами, тогда:

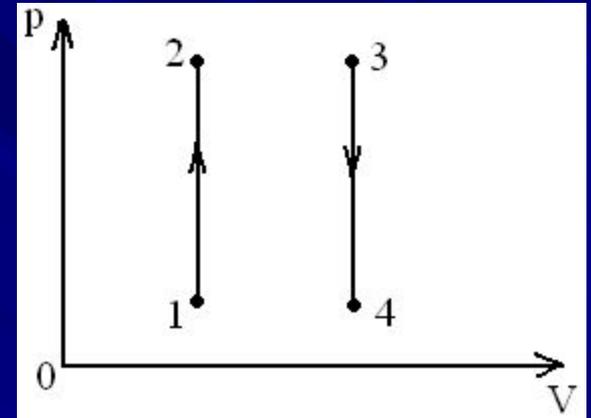
$$\Delta A = p dV = 0$$

Вся теплота, сообщаемая газу, идет на изменение внутренней энергии

$$\Delta Q = \Delta U$$

Так как  $\Delta U_m = C_V \Delta T$ , то для произвольной массы газа получим:

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$$

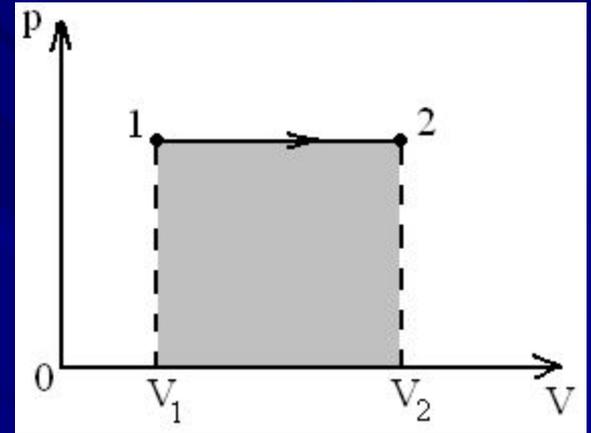


## 2. Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ )

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

Работа газа при увеличении объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad \text{равна площади прямоугольника}$$



Если использовать уравнение Менделеева-Клапейрона, то получим:

$$A = \frac{m}{M} \frac{R}{p} (T_2 - T_1).$$

Количество теплоты: 
$$\Delta Q = \frac{m}{M} C_p \Delta T$$

Внутренняя энергия: 
$$\Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T.$$

### 3. Изотермический процесс ( $T = const$ )

Работа изотермического расширения газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Так как  $T=const$  внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

$\Delta U = 0$  , то из первого начала термодинамики следует  $\Delta Q = \Delta A$ ,

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

# Адиабатный процесс

Адиабатным называется процесс, при котором отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой ( $dQ = 0$ ).

Из первого начала термодинамики следует, что:  $\Delta A = -\Delta U$

Уравнения адиабатного процесса (уравнение Пуассона):

$$pV^\gamma = const$$

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

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = const$$

, где  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}$  показатель адиабаты (коэф-т Пуассона)

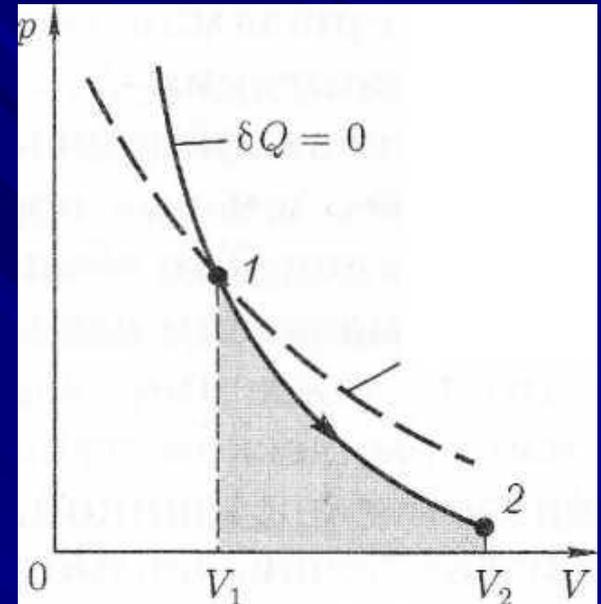
График зависимости между параметрами состояния идеального газа при  $dQ = 0$  называется адиабатой.

Работа, совершаемая газом в адиабатном процессе:

$$A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

Иначе:

$$A = -\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$



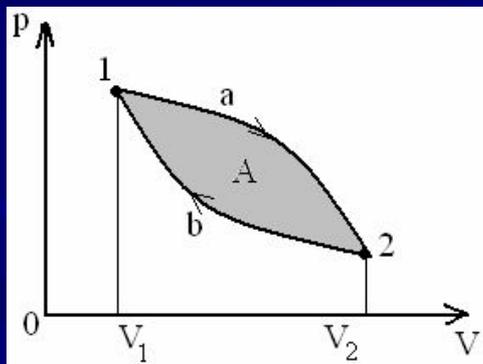
# Круговой процесс

## Обратимые и необратимые процессы.

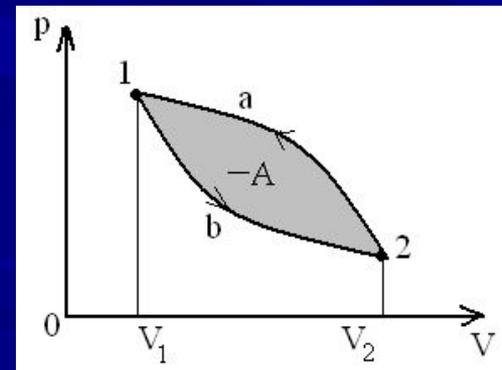
Круговым процессом (или циклом) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное.

Прямой цикл – если за цикл совершается положительная работа ( по часовой стрелке) ; (*тепловые двигатели* - совершающие работу за счет полученной извне теплоты).

Обратный цикл – если за цикл совершается отрицательная работа (*холодильные машины*, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой).



прямой цикл



обратный цикл

*Термодинамический процесс называется обратимым, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении.*

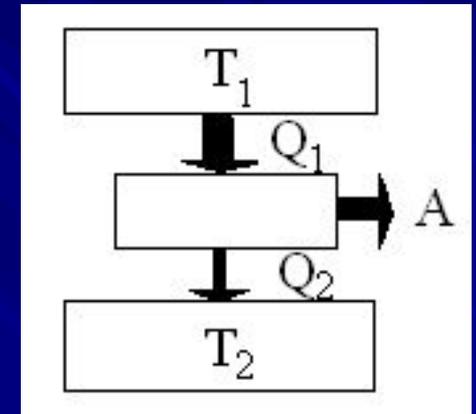
*Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, будет необратимым.*

# Тепловые двигатели и холодильные машины

Тепловая машина – это устройство, позволяющее преобразовать некоторую часть внутренней энергии тела в работу.

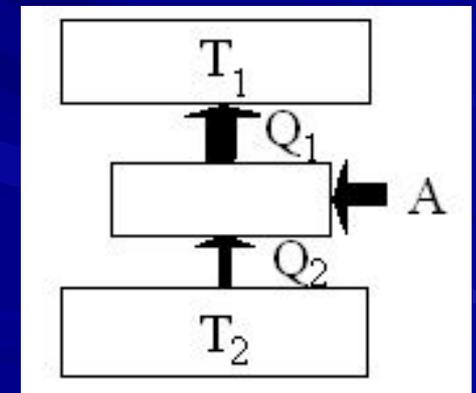
Тепловая машина – периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла.

$$A = Q_1 - Q_2$$



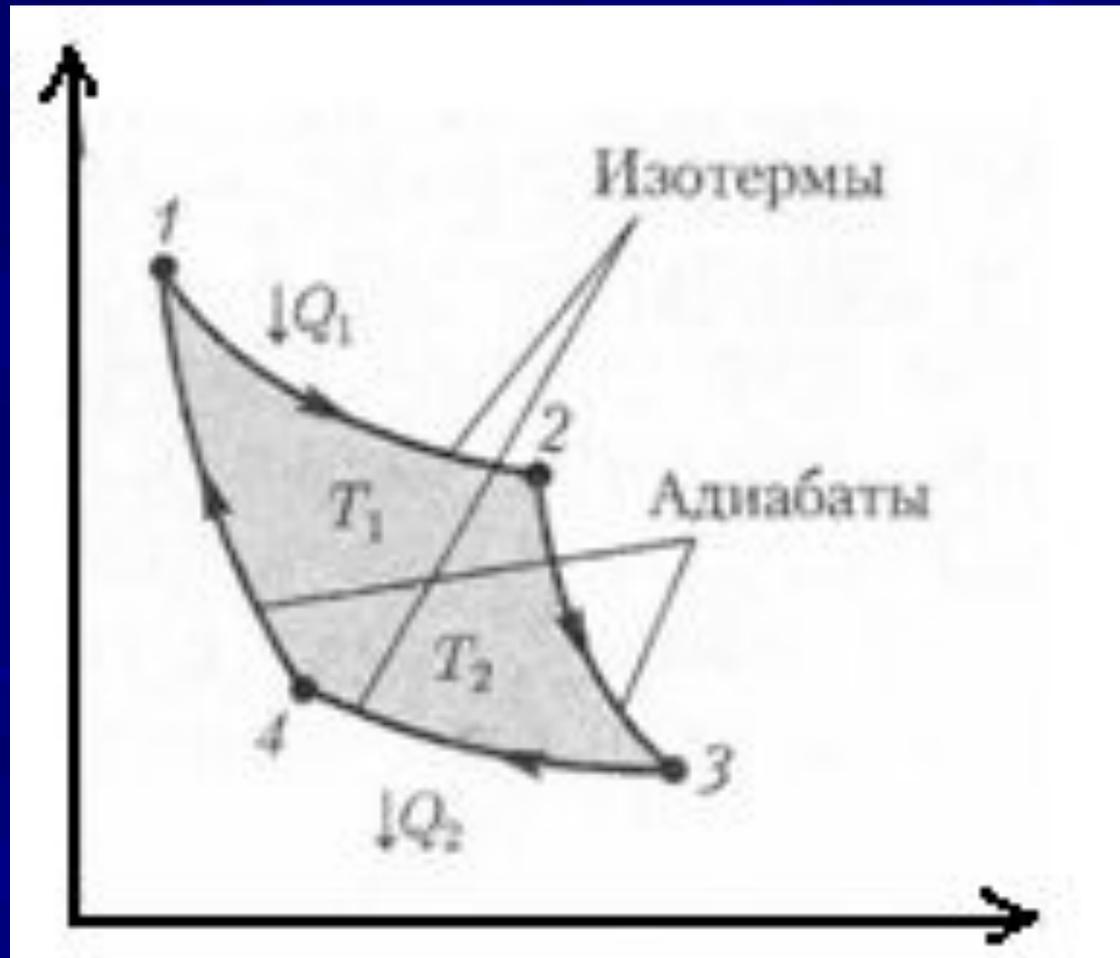
Холодильной машины используются для передачи тепла от менее нагретого тела к более нагретому.

$$Q_1 = Q_2 + A$$



# Цикл Карно и его КПД для идеального газа

Цикл Карно — круговой процесс, состоящий из четырех последовательных обратимых процессов: изотермического расширения, адиабатного расширения, изотермического сжатия и адиабатного сжатия.



## Работа, совершаемая в результате кругового процесса

$$A = Q_1 - Q_2$$

### Термический КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

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

### Теорема Карно:

КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ) равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела, а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

# Энтропия

**Энтропия** - функция состояния, полным дифференциалом которой является  $\delta Q/T$  – приведенное количество теплоты.

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

**Приведенное количество теплоты** – физическая величина, равная отношению количества теплоты, полученного телом в изотермическом процессе, к температуре теплоотдающего тела.

**Неравенство Клаузиуса:** энтропия замкнутой системы может либо возрасть (необратимые процессы), либо оставаться постоянной (обратимые процессы).

$$\Delta S \geq 0$$

Для адиабатного процесса  $\delta Q = 0$ ,  $\Delta S = 0 \Rightarrow S = const$

**Энтропия** – мера вероятности состояния термодинамической системы.

$$S = k \ln W$$

$k$ - постоянная Больцмана,  $W$ - термодинамическая вероятность

# Второе начало термодинамики

**Второе начало термодинамики** - закон возрастания энтропии замкнутой системы при необратимых процессах: *любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.*

Формулировки **второго начала термодинамики**:

**по Кельвину**: *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;*

**по Клаузиусу**: *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.*