

I начало термодинамики

Теплоемкость измеряется количеством теплоты, затрачиваемым для повышения температуры тела на один кельвин
 $C = \delta Q / dT$.

Теплоемкость, отнесенная к массе тела, называется удельной.

Теплоемкость моля молекул вещества называется молярной.

Теплоемкость зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура. Например, если газу сообщается количество теплоты δQ и при этом газ расширяется, совершая работу, то его температура поднимается меньше, чем если бы при сообщении теплоты δQ газ не расширился.

Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия U является функцией состояния, а dU - полным дифференциалом.

Величины p , V , T имеют вполне определенные значения в любом состоянии системы и характеризуют это состояние. Поэтому dp , dV , dT являются полными дифференциалами.

Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = (\delta Q/dT)_V$$

$dV = 0 \Rightarrow (\delta Q)_V = dU \Rightarrow C_V = (\delta U/dT)_V$ — функция состояния.

Теплоемкость при постоянном давлении

$$\text{При } p = \text{const } (\delta Q)_p = dU + (pdV)_p = d(U + pV)$$

$(\delta Q)_p$ - полный дифференциал

$C_p = (\delta Q/dT)_p$ — функция состояния

$H = U + pV$ — энтальпия

$$C_p = (\delta H/dT)_p$$

Первое начало термодинамики

$$C = \frac{dU + P dV}{dT}.$$

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

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

где dV/dT в правой части зависит от характера процесса.
Для процесса $V = \text{const}$ эта величина равна нулю.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

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

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

Первое начало термодинамики

Теплоемкость идеального газа.

Для 1-го моля газа $V=RT/p$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

$C_p - C_V = R$ - уравнение Майера.

$$U = iRT/2$$

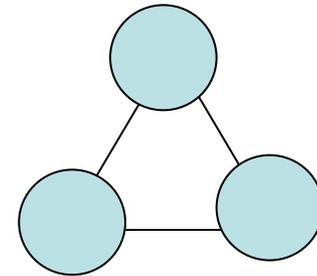
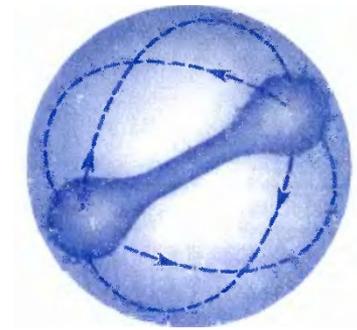
$$C_V = iR/2$$

Жесткие молекулы ($i_{\text{колеб.}} = 0$):

$$\text{1-атомный газ: } i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} = 3 + 0 = 3$$

$$\text{2-атомный газ: } i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} = 3 + 2 = 5$$

$$\text{3-атомный газ: } i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} = 3 + 3 = 6$$



Первое начало термодинамики

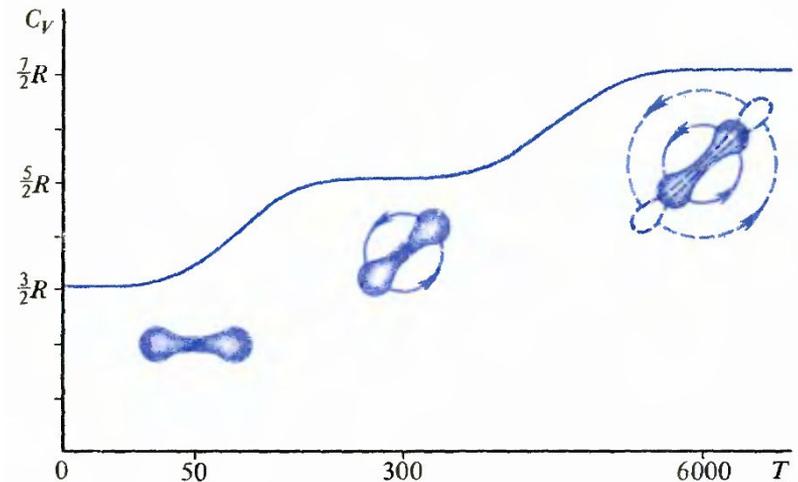
Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом.

$$\text{Cl}_2: C_V = 3R$$

$$\text{H}_2: C_V = 5R/2 \text{ (н.у.)}$$

От температуры теплоемкость не должна зависеть.

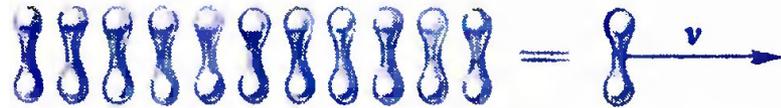
В действительности теплоемкость молекулярного водорода зависит от температуры.



Молекула водорода ведет себя при низкой температуре как точечная частица, у которой отсутствуют внутренние движения, при нормальной температуре — как жесткая гантель и наряду с поступательным движением также совершает вращательные движения, а при очень высокой температуре к этим движениям добавляются колебательные движения атомов.

Расхождение теории теплоемкостей с экспериментом.

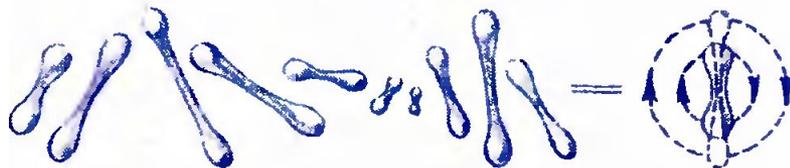
Низкая температура движение молекулы водорода между столкновениями подобно поступательному движению тв. тела:



Температура повышается - включаются вращат. степени свободы - молекула в процессе прямолинейного движения между столкновениями вращается:



С повышением температуры включаются колебательные степени свободы - в процессе поступательного движения составляющие ее атомы колеблются вдоль оси, изменяющей свою ориентацию в пространстве:



Первое начало термодинамики

Политропический процесс.

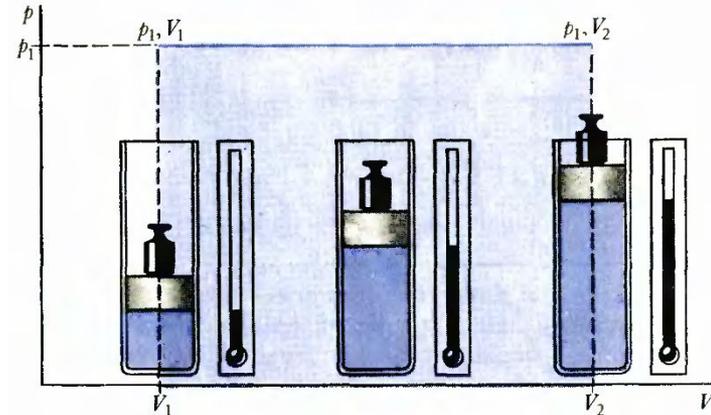
Процесс, происходящий при постоянной теплоемкости.

Примеры: изобарический, изохорический, изотермический и адиабатический процессы.

Изобарический процесс: $p = \text{const}$. При этом процессе с увеличением объема к системе необходимо подводить теплоту, для того чтобы обеспечить постоянство давления.

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = p_1 (V_2 - V_1).$$

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \frac{R}{p_1} dT = R (T_2 - T_1).$$



Работа в координатах p , V равна площади между кривой, изображающей процесс, осью V и вертикалями, проходящими через начальную и конечную абсциссы.

Первое начало термодинамики

Изохорический процесс: $V = \text{const.}$

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = 0.$$

Изотермический процесс: $T = \text{const.}$

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$T = \text{const}$ и $dU = 0$.

На основе первого начала термодинамики $\delta Q = \delta A$.

В изотермическом процессе все количество теплоты, подводимое извне, идет на совершение работы.

Первое начало термодинамики

Адиабатический процесс: $\delta Q=0$.

$$C_V dT + p dV = 0.$$

Уравнение адиабаты — равенство, связывающее параметры в адиабатическом процессе (уравнение Пуассона).

$$T = pV / (C_p - C_V),$$

здесь использовано уравнение Майера $R = C_p - C_V$.

Разделив на $C_V T$, получаем

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0, \quad \text{где } \gamma = C_p / C_V \text{ — показатель адиабаты.}$$

Интегрируя, а затем потенцируя это уравнение, получаем уравнение адиабаты в переменных T, V :

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

Первое начало термодинамики

Адиабатический процесс

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad \gamma = (i + 2)/i.$$

Для одноатомных газов $i = 3$ и $\gamma = 1,66$.

Например, у гелия $\gamma = 1,66$.

У двухатомных газов, когда возбуждены лишь вращательные степени свободы, $i = 5$ и, следовательно, $\gamma = 1,40$.

Например, у кислорода, азота и воздуха $\gamma = 1,40$, а у водорода $\gamma = 1,41$.

Работа

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right],$$

где $p_1 V_1 = RT_1$

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_2/T_1 \quad A = R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1).$$

Первое начало термодинамики

Уравнение политропы.

Из требования, чтобы теплоемкость C была постоянной в процессе, следует, что первое начало термодинамики должно иметь вид $CdT = C_V dT + pdV$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0.$$

$$TV^{n-1} = \text{const},$$

где $(C_p - C_V)/(C_V - C) = n - 1$.

При $C = 0$, $n = \gamma$ - уравнение адиабаты,
при $C = \infty$, $n = 1$ - уравнение изотермы,
при $C = C_p$, $n = 0$ - уравнение изобары,
при $C = C_V$, $n = +\infty$ — уравнение изохоры.

Первое начало термодинамики

Энтропия идеального газа.

$$\delta Q/T = C_v dT/T + p dV/T$$

$$\delta Q/T = d(C_v \ln T + R \ln V).$$

$$dS = \delta Q/T.$$

Физический смысл энтропии.

$$T = \text{const}$$

$$dS = R d \ln V$$

$$\int_{(1)}^{(2)} dS = R \int_{(1)}^{(2)} d \ln V,$$

что после интегрирования дает

$$S_2 - S_1 = R (\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln (V_2/V_1).$$

Первое начало термодинамики

Энтропия идеального газа.

число пространственных микросостояний частиц 1-го моля газа:

$$\Gamma_{01} = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}, \quad \Gamma_{02} = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}$$

где $N_1 = V_1/l^3$, $N_2 = V_2/l^3$, $l = 10^{-10}$ м.

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} \approx \frac{(N_2/e)^{N_2} [(N_1 - N_A)/e]^{N_1 - N_A}}{(N_1/e)^{N_1} [(N_2 - N_A)/e]^{N_2 - N_A}}$$

$$N_1 \gg N_A, \quad N_2 \gg N_A.$$

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \approx \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}.$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}}.$$

Первое начало термодинамики

Энтропия идеального газа.

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = k \ln \Gamma_{02} - k \ln \Gamma_{01},$$

Энтропия S определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние, т. е.

$$S = k \ln \Gamma.$$

-формула Больцмана

- 1) для идеального газа и для пространственных микросостояний;
- 2) для обратимых процессов.

Первое начало термодинамики

Энтропия идеального газа.

Изменение энтропии в процессах идеального газа
проводится по формуле

$$dS = d(C_V \ln T + R \ln V).$$

При изохорическом процессе ($dV = 0$)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1),$$

При адиабатическом процессе

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

причем

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \gamma = C_p/C_V$$

Первое начало термодинамики

Специфичность теплоты как формы энергии.

Почему бесконечно малое количество теплоты δQ не является полным дифференциалом?

Это обуславливается тем, что количество теплоты характеризуется не только энергией, то также другой величиной — энтропией.

Таким образом, два энергетически эквивалентных количества теплоты $\delta Q_1 = \delta Q_2$ совсем не эквивалентны по содержащейся в них энтропии: то количество теплоты, которое связано с большей температурой, несет в себе меньше энтропии, чем то, которое связано с меньшей температурой. Поскольку энтропия является функцией состояний, то получается, что одно и то же количество теплоты вызывает совершенно различные изменения состояния системы.