

ЛЕКЦИЯ 9-10 (5)

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия термодинамической системы

Первое начало термодинамики

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

КПД кругового процесса

Цикл Карно и его КПД

Теорема Карно

Энтропия

Второе начало термодинамики

Внутренняя энергия термодинамической системы

Внутренняя энергия термодинамической системы складывается из:

- кинетической энергии поступательного движения молекул,
- кинетической энергии осцилляций (колебаний) атомов для многоатомных молекул,
- потенциальной энергии взаимодействия атомов внутри молекулы,
- кинетической энергии и потенциальной энергии взаимодействия элементарных частиц в атомах.

В понятие внутренняя энергия не входят кинетическая и потенциальная энергия системы во внешних полях как целого.

Внутренняя энергия является однозначной функцией термодинамического состояния системы — в каждом состоянии система обладает вполне определённой внутренней энергией и не зависит от того, каким образом система пришла в данное состояние.

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно определить по формуле:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT \quad (5.1)$$

Работа при изменении объёма газа определяется выражением:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (5.2)$$

При расширении газа $dV > 0$. Следовательно, работа, совершаемая газом при расширении, положительна.

Сжатие газа сопровождается уменьшением объёма под действием внешних сил. В этом случае $V_2 < V_1 < 0$. Следовательно, при сжатии работа совершается **над газом**, и $A < 0$.

На диаграмме pV работа перехода газа из одного состояния в другое численно равна площади фигуры, заключённой между кривой процесса и ординатами начала и конца процесса.

Теплоемкостью называется величина, численно равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на **1 К**.

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (5.3)$$

Теплоемкость единицы массы называется **удельной теплоемкостью**:

$$C_{y\partial} = \frac{dQ}{mdt}. \quad (5.4)$$

Теплоемкость одного моля вещества называется **молярной теплоемкостью**:

$$C = \frac{dQ}{\frac{m}{\mu} dT}. \quad (5.5)$$

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики — это закон сохранения энергии для тепловых процессов.

Его суть заключается в следующем:

Количество теплоты, сообщаемой системе, расходуется на изменение её внутренней энергии и совершение системой работы против внешних сил:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (5.6)$$

Здесь

dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии (полный дифференциал);

δQ — бесконечно малое изменение количества теплоты;

δA — элементарная работа, совершаемая системой против внешних сил.

В зависимости от способа перехода газа из одного состояния в другое, вид несколько меняется. Рассмотрим причины этих изменений и запишем для каждого из них модификацию 1го начала ТД.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

Поскольку $T = \text{const}$, изменение температуры $dT = 0$. Следовательно, не изменяется и внутренняя энергия, то есть $dU = 0$

Тогда получаем, что в изотермическом процессе всё полученное газом количество теплоты идёт на совершение газом работы против внешних сил:

$$\delta Q = \delta A. \quad (5.7)$$

Определим работу при изотермическом процессе:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{\mu} RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

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

Поскольку $V = \text{const}$, изменение объёма $dV = 0$. Это означает, что работа не совершается: $dA = p dV = 0$.

Следовательно, в изохорном процессе всё полученное газом количество теплоты идёт на увеличение внутренней энергии (нагревание) газа

$$\delta Q = \delta U \quad (5.8)$$

Перепишем данное выражение в следующем виде:

$$C_v \frac{m}{\mu} dT = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT,$$

Откуда величина

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

Называется молярной теплоемкостью при постоянном объеме.

Изобарный процесс ($p = \text{const}$)

В изобарном процессе и изменяется внутренняя энергия и совершается работа. Поэтому вид первого начала ТД для изобарного процесса ничем не отличается от общей формы его записи, то есть

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (5.9)$$

Работа при этом

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$$

С учетом (1), (5) и (9) имеем:

$$C_p \frac{m}{\mu} dT = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT + \frac{m}{\mu} R dT,$$

откуда

$$C_p = C_V + R \quad (5.10).$$

Выражение (5.10) называется уравнением Майера.

Адиабатный процесс ($Q = \text{const}$)

Адиабатным называется процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

Поскольку (по определению) $Q = \text{const}$, то $dQ = 0$ и 1-е начало термодинамики для адиабатного процесса принимает вид

$$dA = \delta U. \quad (5.11)$$

Адиабатный процесс описывается уравнением Пуассона:

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (5.12)$$

Здесь $C_p/C_V = (i + 2)/i$ — показатель адиабаты,

Если изобразить изотермический и адиабатный процессы на диаграмме pV (рисунок 5.1), то видно, что адиабата идёт круче изотермы. Следовательно, при расширении газа от объёма V_1 до объёма V_2 процесс выгоднее вести адиабатически, поскольку в этом случае совершается существенно меньшая работа.

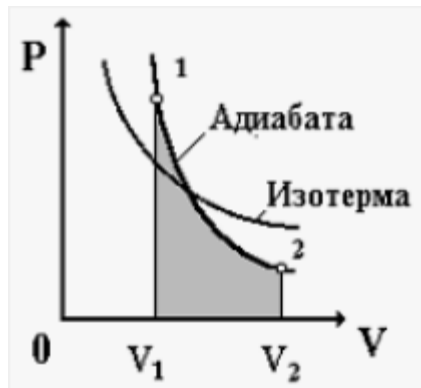


Рисунок 5.1 — Сравнение изотермы и адиабаты.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Круговые процессы

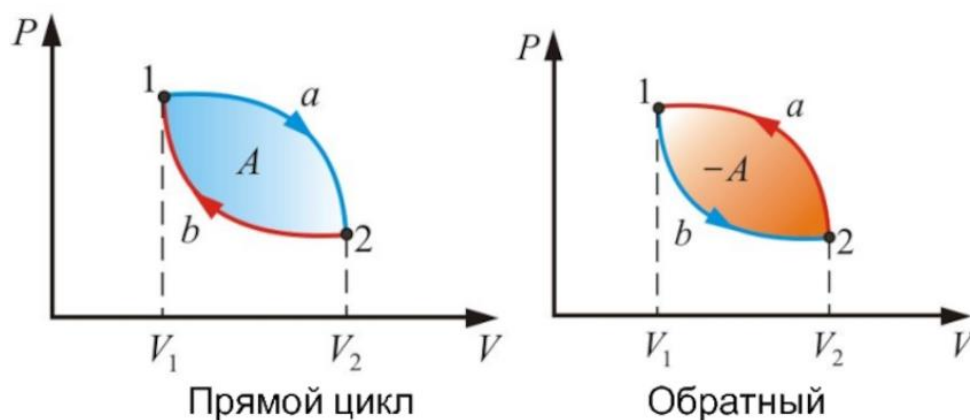
Круговым **процессом** или **циклом** называется процесс, при котором, пройдя ряд состояний, система возвращается в исходное.

В зависимости от направления протекания процессов различают **прямой** и **обратный** циклы.

Прямой цикл Цикл называется **прямым**, если на диаграмме p, V происходящие с системой процессы идут **по часовой стрелке**, а работа, совершаемая за цикл, **положительна**, то есть

а)

б)



$$A > 0$$

$$A < 0$$

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fthepresentation.ru%2Ffizika%2Fvtoroy-zakon-termodinamiki-ponyatie-o-tsiklah-i-entropii-gaza&psig=AOvVaw1gdVqIL_ebCP5I9p-XmY0G&ust=1622373747160000&source=images&cd=vfe&ved=2ahUKEwigprSo4-7wAhWIuSoKHWelAiAQjB16BAgAEAg

Рисунок 5.2 — Прямой и обратный циклы.

На диаграмме p, V эта работа численно равна площади фигуры, охватываемой циклом.

Обратный цикл Цикл называется **обратным**, если на диаграмме p, V происходящие с системой процессы идут *против часовой стрелки*, а работа, совершаемая за цикл, **отрицательна**.

Отсюда следует, что *работа зависит от вида процессов*, происходящих с термодинамической системой.

То есть, работа является **функцией процесса** в отличие от **внутренней энергии**, которая однозначно характеризует именно состояние термодинамической системой.

КПД кругового процесса

В цикле система возвращается в исходное состояние, то есть её полная внутренняя энергия не изменяется $\delta U = 0$. Следовательно, работа, совершаемая за цикл, равна изменения количества теплоты в системе $\delta Q = Q_1 - Q_2 = A$ (при расширении теплота Q_1 **получается извне**, а при сжатии теплота Q_2 **отдаётся** окружающей среде).

Термический коэффициент полезного действия

кругового **процесса** представляет собой отношение полезной работы, совершённой за цикл, к количеству теплоты, полученному системой, то есть

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.13)$$

Обратимые и необратимые тепловые процессы

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может происходить как *в прямом*, так *и в обратном* направлении. Причём, если такой процесс проходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении *и система возвращается в исходное состояние*, то ни в окружающей среде, ни в самой системе не происходит никаких изменений.

Любой процесс, *не удовлетворяющий* этим условиям называется **необратимым**.

Обратимые **процессы** не могут быть реализованы в реальных условиях из-за неизбежных потерь (диссипации) энергии.

Обратимые **процессы** являются *идеализированными* случаями (моделями) реальных процессов.

Цикл Карно и его КПД

Наиболее экономичным циклом является **круговой обратимый** процесс, состоящий из **двух изотерм** и **двух адиабат**. Такой цикл получил имя Карно, впервые его исследовавшего.

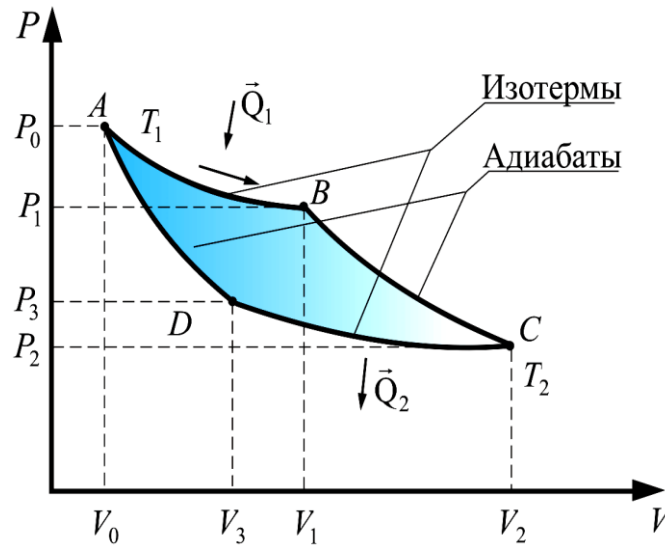


Рисунок 5.3 — Графическое представление цикла Карно

Французский физик **Н. Л. С. Карно** (*N.L.C.Carnot*) теоретически рассмотрел работу **идеальной тепловой машины**: моль идеального газа (называемого рабочим телом), заключённый в цилиндр с поршнем, холодильник и нагреватель бесконечной теплоёмкости. Стенки и поршень цилиндра абсолютно не теплопроводны, а дно абсолютно теплопроводно. Трение и тепловые потери в системе отсутствуют.

При этом на каждом из участков процесса происходит следующее:

1 → 2:	газ совершает работу при <u>изотермическом расширении</u> $T_1 = \text{const}$, получив теплоту $Q_1 = A_{12}$:	
	$A_{12} = \frac{m}{\mu} \cdot RT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$	
2 → 3:	газ совершает работу A_{23} , <u>адиабатически расширяясь</u> за счёт запаса внутренней энергии:	
	$A_{23} = -\frac{m}{\mu} \cdot C_v (T_2 - T_1)$	
3 → 4:	газ <u>изотермически сжимают</u> внешние силы $T_2 = \text{const}$, при этом от него отбирается теплота $Q_2 = -A_{34}$:	
	$A_{34} = \frac{m}{\mu} \cdot RT_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$	
4 → 1:	газ <u>адиабатически сжимают</u> внешние силы, совершая работу A_{41} и повышая его внутреннюю энергию.	
	$A_{41} = -\frac{m}{\mu} \cdot C_v (T_1 - T_2) = -A_{23}$	

В результате этих превращений газ возвращается в первоначальное состояние. Следовательно, по 1^{му} началу термодинамики $\Delta U = 0$, тогда по завершении цикла имеем

$$Q_1 - Q_2 = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} \quad (5.14)$$

Поскольку $A_{23} = -A_{41}$, а $A_{34} < 0$, из (4) следует, что **полная работа, совершённая за цикл, равна**

$$A = A_{12} - A_{34} = Q_1 - Q_2$$

На диаграмме p, V работа A численно равна площади фигуры **1-2-3-5**.

Тепловая машина не может перевести теплоту Q_1 , полученную от нагревателя, в механическую работу, не отдав части теплоты Q_2 холодильнику (иначе цикл замыкался бы: **1 → 2 → 3 = 3 → 2 → 1** и его площадь была бы равна нулю). Следовательно,

полезная работа всегда будет меньше полученного количества теплоты

$$A < Q_1$$

Таким образом, **даже для идеальной тепловой машины термический КПД всегда меньше единицы.**

Выражение для термического КПД цикла Карно приобретает вид

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Здесь

Q_1 — количество теплоты, полученное газом от нагревателя при температуре T_1 ;

Q_2 — количество теплоты, отданное газом холодильнику при температуре T_2 .

Следовательно, **КПД цикла Карно** определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Теорема Карно

Термодинамика стала развиваться как следствие появления тепловых двигателей (паровых машин). Попыток увеличить производительность (КПД) этих машин было множество. Именно тогда начали появляться и проекты "вечных" тепловых двигателей (*perpetum mobile*). В **1824** году **Н.Л.С.Карно** (*N.L.C.Carnot*) сформулировал теорему о **максимальном коэффициенте полезного** действия теплового двигателя. Эта теорема сыграла важную роль в становлении термодинамики и послужила одним из краеугольных камней в формулировке её **второго начала**:

Из всех периодически действующих **тепловых машин**, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, **наибольшим КПД обладают обратимые машины**.

При этом **КПД обратимых машин**, работающих при **одинаковых температурах нагревателей и холодильников**, не зависит от природы рабочего тела, а **определяется только температурами нагревателя и холодильника**.

Энтропия

Известно, что внутренняя энергия системы является функцией ее состояния. Характеристикой различных термодинамических процессов является энтропия. **Энтропия системы** физическая величина, элементарное изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое равно полученному или отданному количеству теплоты, деленному на температуру, при которой произошел этот процесс. Энтропия, подобно внутренней энергии, является однозначной функцией состояния системы.

Бесконечно малое изменение энтропии определяется соотношением:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (5.15)$$

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T}. \quad (5.16)$$

Таким образом, **1^{ое} начало термодинамики** $\delta Q = dU + \delta A$ можно записать и в виде

$$TdS = dU + \delta A. \quad (5.17)$$

Неравенство Клаузиуса

Если система является замкнутой, то в круговых процессах энтропия или возрастает (необратимый) или остается постоянной (обратимый), то

$$\Delta S \geq 0 \quad (5.18)$$

Если процесс *необратимый*) то энтропии возрастает:

$$\Delta S > 0.$$

Если процесс *обратимый* — энтропия сохраняется:

$$\Delta S = 0.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что

В изолированной системе возможны лишь процессы, ведущие к возрастанию энтропии.

Второе начало термодинамики

На основании первого начала термодинамики, внутренняя энергия системы может изменяться только в результате совершения работы или передачи некоторого количества теплоты. Работа может совершаться или внешними силами, действующими на систему, или системой над внешними силами. Количество теплоты либо передается от каких-либо тел, не входящих в систему, либо отбираться от самой системы внешними телами. Следовательно, в изолированной системе внутренняя энергия не изменяется.

В различных термодинамических системах можно представить различные процессы. Первое начало термодинамики позволяет выбрать из многообразия процессов такие, которые с точки зрения энергетических соотношений возможны. Однако оно не дает способа различия, какие процессы в действительности возможны, а какие нет.

Формулировок второго начала термодинамики несколько, но все они приводят к одним и тем же выводам: "В изолированной системе при всех реальных процессах энтропия возрастает. Или невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение в работу теплоты, полученной от нагревателя".

Таким образом, второе начало термодинамики определяет **направление** термодинамических процессов и указывает на физический смысл энтропии: энтропия - **мера рассеяния энергии**, т.е. характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу.

Обычно упоминают две формулировки второго начала термодинамики:

Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (**формулировка Кельвина**).

Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии от холодного тела к горячему (**формулировка Клаузиуса**).

Статистический смысл энтропии

Больцман предложил, что

$$S = k \ln W,$$

где

k – постоянная Больцмана;

W – **термодинамическая вероятность**, то есть число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (в состоянии термодинамического равновесия $W = 1$)