

Основы термодинамики и молекулярной физики

1 Первое начало термодинамики.

2 Теплоемкость как функция термодинамического процесса.

3 Уравнение Майера.

4 Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона.

5 Обратимые и необратимые процессы.

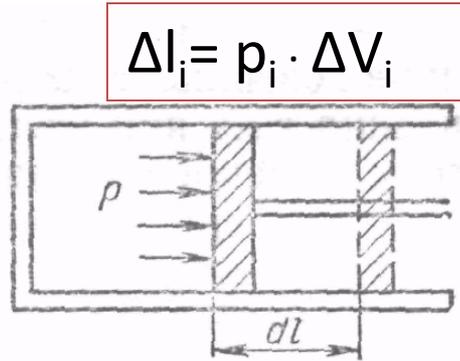
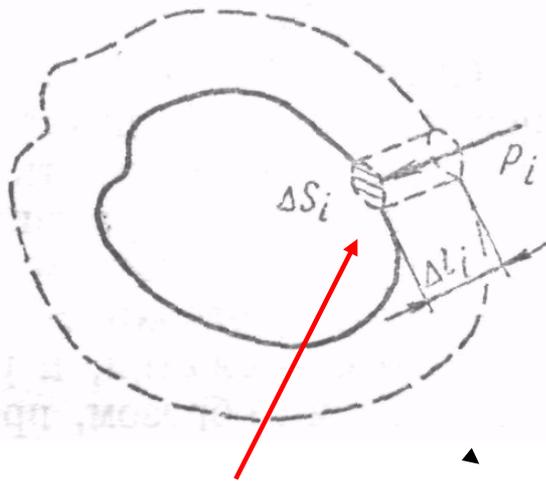
Закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы, называется *первым началом термодинамики*:

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

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

Внешняя работа системы

Первый закон термодинамики связывает между собой: 1) изменение внутренней энергии системы, 2) количество поступающей в систему или отводимой от нее теплоты и 3) совершаемую внешнюю работу.



для разреженных газов
выражение для внутренней
энергии для 1 моля:

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} N_A k T = \frac{i}{2} RT$$

работа в месте расположения
площадки ΔS_i

$$\Delta A_i = p_i \cdot \Delta S_i \cdot \Delta l_i$$

$$\Delta V_i = \Delta l_i \cdot \Delta S_i$$

работа расширения системы

$$\Delta A = \sum p_i \cdot \Delta V_i$$

$p = \text{const}$

$$dA = F dl = p S dl = p dV$$

$$S dl = dV$$

изменение объема системы

$$A = p(V_2 - V_1)$$

$$A = \sum_{V_1}^{V_2} p_i \Delta V_i \quad \text{или}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Средняя энергия одной молекулы

$$U = \frac{i}{2} kT$$

Т.к. молекулы идеального газа на расстоянии не взаимодействуют, внутренняя энергия газа равна сумме внутренних энергий всех молекул

Для 1 моля, где $N=N_A$

$$U = N_A U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия произвольной массы m

$$U = \frac{m}{\mu} U_m = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры

Теплоемкость

Теплоёмкость тела величина, равная количеству теплоты, которую надо сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1 градус:

$$dQ = cm dT$$

если $m=1\text{кг}$

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right)$$

Удельная теплоёмкость (c) –

количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.

$$[c] = \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}} \right)$$

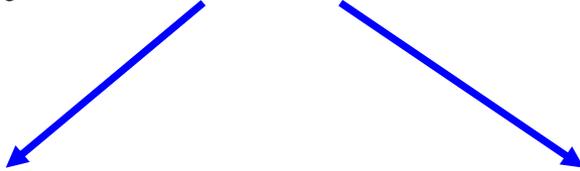
Для газов удобно пользоваться молярной теплоемкостью C_{μ} – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус:

$$C_{\mu} = c \cdot \mu \quad \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right)$$

Молярные теплоемкости всех газов с одинаковым числом степеней свободы i равны, а удельные – различны (т.к. разные молярные массы μ)

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при условии


$$V = \text{Const} \quad (c_v)$$

$$p = \text{Const} \quad (c_p).$$

$$V = \text{Const} \quad (C_V)$$

Если газ нагревать при постоянном объёме, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Работы над другими телами не совершается.

$$A = p(V_2 - V_1) = 0$$

$$dQ_V = dU \quad (dA = 0)$$

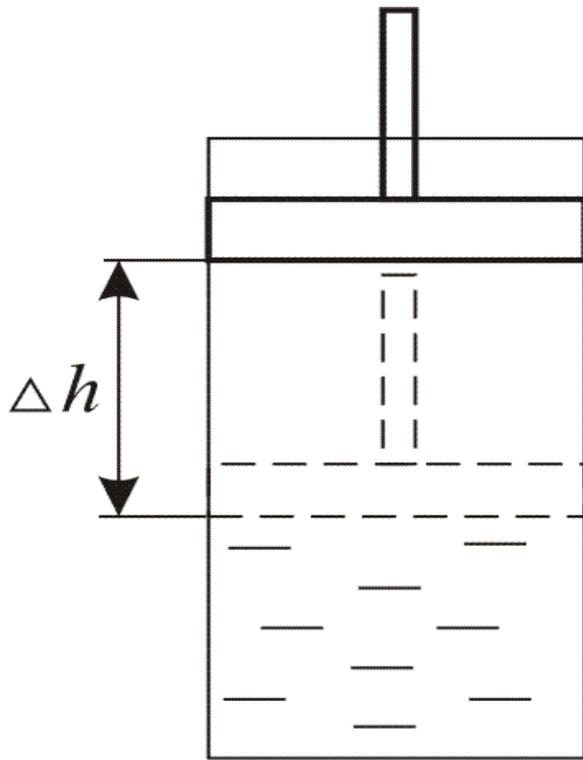
$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}$$

Т.к. для 1 моля

$$U_\mu = \frac{i}{2} RT$$

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

Т.о. C_V не зависит от температуры, а зависит только от числа степеней свободы i , т.е. от числа атомов в молекуле газа.



$$p = \text{Const} \quad (c_p)$$

Если нагревать газ при постоянном давлении (C_p) в сосуде с поршнем, то подводимое тепло затрачивается и на нагревание газа, и на совершение работы.

Поэтому, для повышения T на 1 К понадобится больше тепла, чем в случае $V = \text{Const}$

Следовательно, $C_p > C_v$

Запишем I начало ТД для 1 моля газа

$$dQ_p = dU_\mu + pdV_\mu$$

разделим на dT

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + p\left(\frac{dV_\mu}{dT}\right)_p = C_V + R$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева имеем:

$$pV_\mu = RT$$



$$V_\mu = RT/p$$

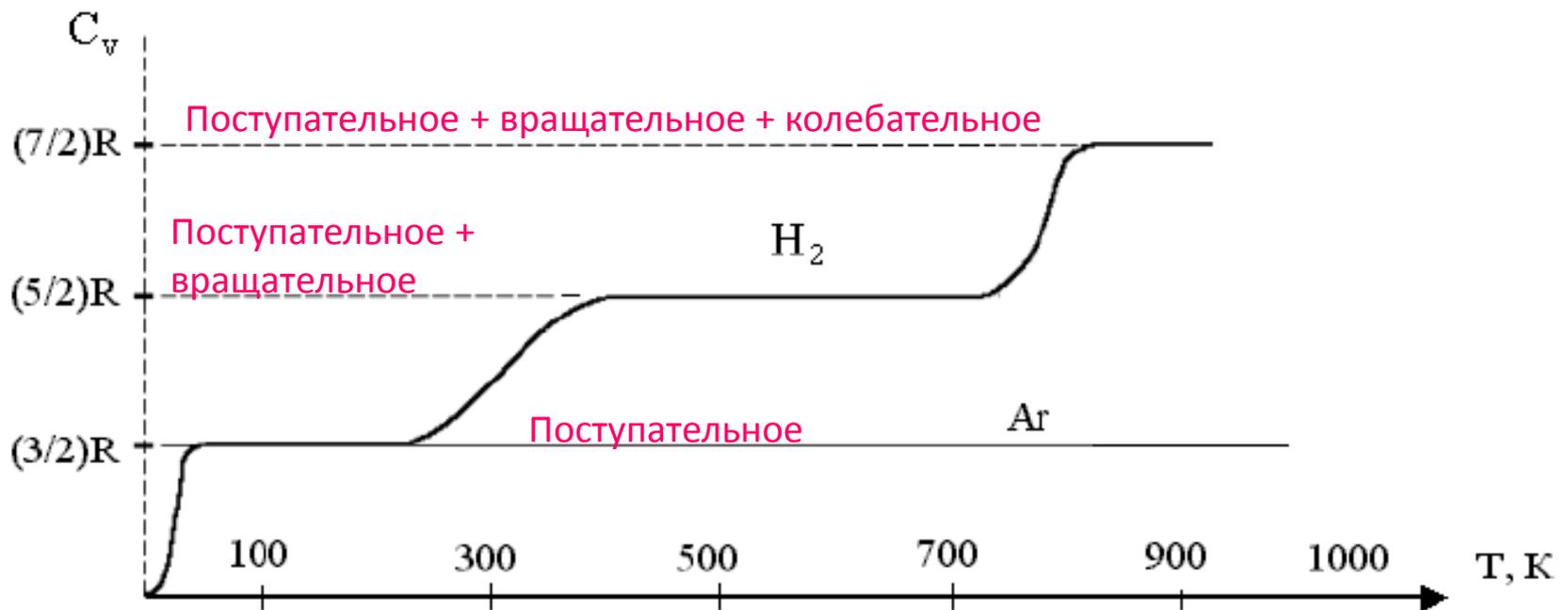
Т.о. работа, которую совершает 1 моль идеального газа при повышении температуры на 1К равна газовой постоянной R.

отношение C_p/C_V есть постоянная для каждого газа величина

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = 1 + \frac{2}{i} = \frac{i+2}{i} = \gamma$$

Число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости зависит от температуры.

На рисунке показана качественная зависимость молярной теплоемкости C_V от температуры для одноатомного газа аргона (Ar) и двухатомного газа водорода (H_2)



Формулы для C_V и C_p верны для определенных температурных интервалов, причем каждому интервалу соответствует свое число степеней свободы.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Изопроцесс – процесс, проходящий при постоянном значении одного из основных термодинамических параметров – P , V или T .

- 1) **изохорический процесс**, при котором объем системы остается постоянным ($V = \text{const}$).
- 2) **изобарический процесс**, при котором давление, оказываемое со стороны системы на окружающие тела, остается постоянным ($p = \text{const}$).
- 3) **изотермический процесс**, при котором температура системы остается постоянной ($T = \text{const}$).
- 4) **адиабатический процесс**, при котором на протяжении всего процесса теплообмен с окружающей средой отсутствует ($dQ = 0$; $Q = 0$)

► Изотермический процесс – процесс, происходящий в физической системе при постоянной температуре ($T = \text{const}$).

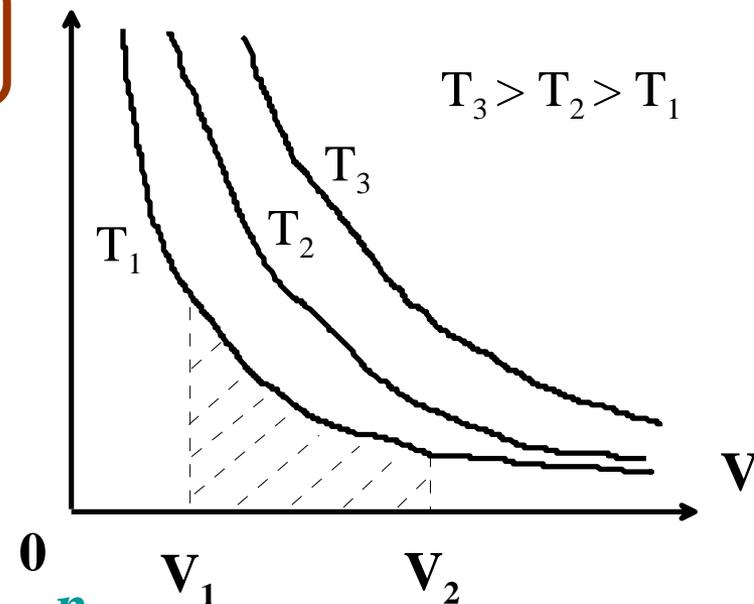
В идеальном газе при изотермическом процессе произведение давления на объем постоянно – закон Бойля – Мариотта:

$$PV = \text{const при } T = \text{const.}$$

Найдем работу газа при изотермическом процессе :

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

Изотерма



Используя формулу $U = \nu c_V T$, получаем

$$dU = \nu c_V dT = 0$$

Следовательно, *внутренняя энергия газа при изотермическом процессе не меняется* .

Поэтому

$$\Delta Q = \Delta A$$

Значит, *при изотермическом процессе вся теплота, сообщаемая газу, идет на совершение им работы над внешними телами* .

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

Поэтому

Чтобы при расширении газа его температура не понижалась, к газу необходимо подводить количество теплоты, равное его работе над внешними телами .

► Изохорический процесс – процесс,

происходящий в физической системе при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

$$P/T = \text{const} \text{ при } V = \text{const}$$

- закон Шарля

При изохорическом процессе механическая работа газом не совершается.

$$\Delta Q = \Delta U$$

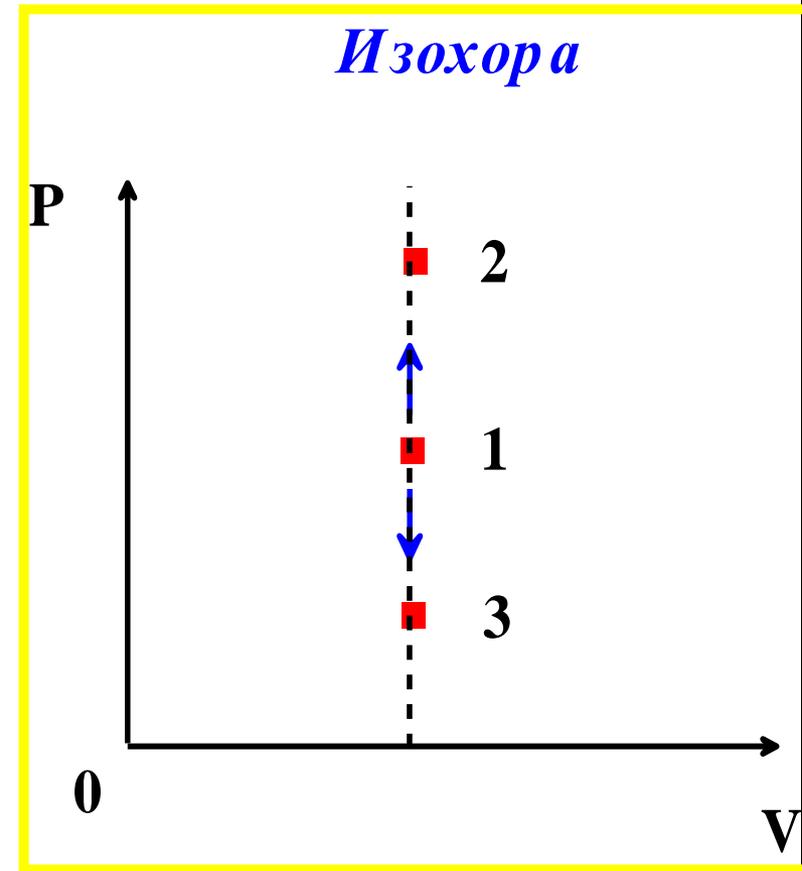
Изохорический процесс: $V = \text{const}$

Из уравнения состояния идеального газа для двух температур T_1 и T_2 следует

$$p_1 V = \frac{m}{M} R T_1 \quad p_2 V = \frac{m}{M} R T_2$$

откуда

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1}$$



В процессе $1 \rightarrow 2$ происходит нагревание газа

В процессе $1 \rightarrow 3$ происходит охлаждение газа

Пусть начальное состояние газа отвечает состоянию при нормальных условиях $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ }^\circ\text{K}$, $p_0 = 1 \text{ атм}$, тогда для произвольной температуры T давление в изохорическом процессе находится из уравнения

$$p = p_0 \frac{T}{T_0}$$

Давление газа пропорционально его температуре - Закон Шарля

Поскольку $dA = pdV = 0$, то *при изохорическом процессе газ не совершает работу над внешними телами.*

При этом переданная газу теплота равна $dQ = dA + dU = dU$

То есть *при изохорическом процессе вся теплота, передаваемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии.*

$$d'Q = dU = \frac{m}{M} c_V dT$$

▶ Изобарический процесс – процесс, происходящий в физической системе при постоянном давлении ($P = \text{const}$).

$$V/T = \text{const} \text{ при } P = \text{const}$$

- закон Гей-Люссака

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

2) Изобарический процесс: $p = \text{const}$

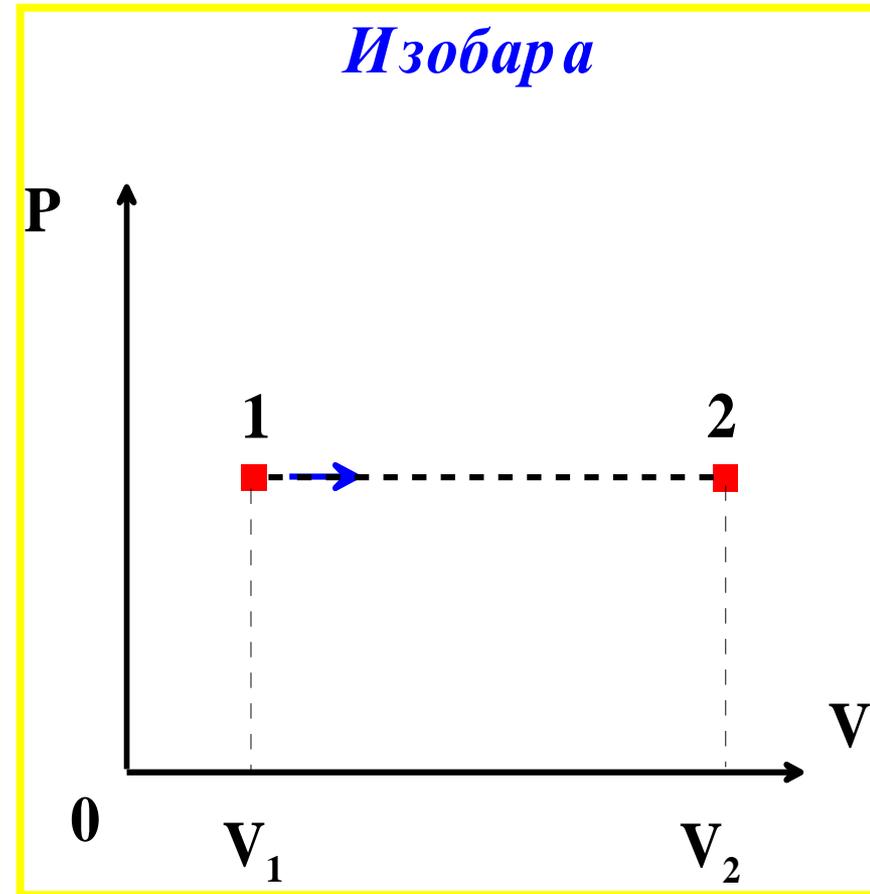
В изобарическом процессе газ совершает работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

Работа равна площади под прямой изобары. Из уравнения состояния идеального газа получаем

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1 \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

$$A = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$



Перепишем последнее соотношение в виде

$$R = \frac{A}{\nu(T_2 - T_1)}$$

Это равенство раскрывает **физический смысл газовой постоянной R** - она **равна работе 1 моля идеального газа, совершаемой им при нагревании на 1 К в условиях изобарного расширения.**

Возьмем в качестве начального состояния - состояние идеального газа при нормальных условиях (T_0, V_0), тогда объем газа V при произвольной температуре T в изобарическом процессе равен

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Объем газа при постоянном давлении пропорционален его температуре - закон Гей-Люссака.

▶ Адиабатный процесс – процесс, происходящий в физической системе без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$).

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

уравнение Пуассона.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

γ – показатель адиабаты.

$$A = -\Delta U$$

4) Адиабатический процесс : $dQ = 0$

При адиабатическом процессе теплообмен между газом и окружающей средой отсутствует. Из первого начала термодинамики получаем

$$dA = - dU$$

Поэтому в адиабатическом процессе работа газа над внешними телами совершается за счет убыли его внутренней энергии.

Используя

$$dU = \nu c_V dT \quad ; \quad dA = p dV$$

находим

$$p dV = - \nu c_V dT$$

С другой стороны, из уравнения состояния идеального газа следует

$$d(pV) = p dV + V dp = \nu R dT$$

Исключая dT , получаем

$$pdV = -c_V(pdV + vdp)/R$$

Откуда

$$\frac{dp}{p} = -\left(1 + \frac{R}{c_V}\right) \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Интегрируя, находим

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\gamma \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Последнюю формулу можно переписать в виде

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad \rightarrow \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Следовательно

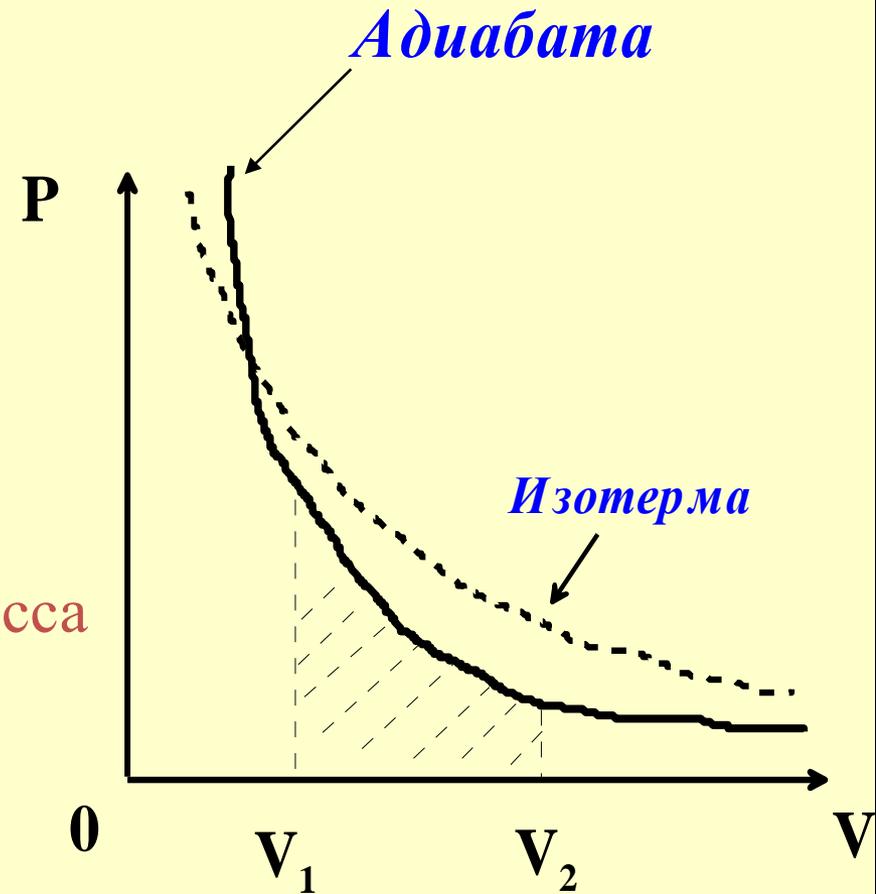
$$pV^\gamma = \text{const}$$

это уравнение адиабатического процесса
- уравнение Пуассона

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

Так как $\gamma > 1$, то у адиабаты давление
меняется от объема быстрее, чем у изотермы.

$pV = \text{const}$



Используя уравнение состояния идеального газа, преобразуем уравнение Пуассона к виду

$$pV = \nu RT \quad \rightarrow \quad \nu RTV^{(\gamma-1)} = \text{const}$$

Значит

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

или

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

При адиабатическом расширении идеальный газ охлаждается, а при сжатии – нагревается.

Полиτροπический процесс

Полиτροπический процесс – процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости, $c_m = const$.

где c_m – молярная теплоемкость.

$$pV^n = const, \quad n = \frac{c - c_p}{c - c_v},$$

где n - показатель политропы.

Найдем *уравнение политропы для идеального газа.*

Из первого начала термодинамики следует

$$d'Q = dU + pdV = \nu c_m dT$$

$$dU = \nu dU_m = \nu c_V dT$$

откуда получаем

$$\nu(c_m - c_V) dT = pdV$$

С другой стороны, из уравнения состояния идеального газа

Поэтому можно записать $d(pV) = d(\nu RT) \rightarrow pdV + Vdp = \nu R dT$

$$(c_m - c_V)(pdV + VdP) = pRdV$$

Поскольку $c_P = c_V + R$ то $(c_m - c_V - R)pdV + (c_m - c_V)Vdp = 0$

$$(c_m - c_P) \frac{dV}{V} + (c_m - c_V) \frac{dp}{p} = 0$$

Обозначим $n = \frac{c_m - c_p}{c_m - c_v}$, получим $n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$

Интегрируем $n \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \rightarrow p_2 V_2^n = p_1 V_1^n$

Следовательно $pV^n = const$

- уравнение политропы, n - показатель политропы.

Все **изопрцессы** являются частным случаем политропического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad n = \gamma - \text{адиабата.}$$

$$pV = \text{const}, \quad n = 1 - \text{изотерма.}$$

$$p = \text{const}, \quad n = 0 - \text{изобара.}$$

$$pV^n = \text{const}, \quad p^{\frac{1}{n}}V = \text{const},$$

$$n = \pm\infty \Rightarrow V = \text{const} - \text{изохора.}$$