

Напомним: Энергия системы

- **Полная энергия** системы складывается из кинетической энергии системы E_k (если скорость центра масс системы как целого не равна 0) + потенциальной энергии системы во внешнем поле сил $E_{\text{п}}$ + внутренней энергии U системы.
- Термодинамика имеет дело с внутренней энергией U , которая обладает той особенностью, что в термодинамические формулы **входит не величина U , а ее изменение или производная** по какому-либо параметру. Поэтому внутреннюю энергию можно определять с **точностью до произвольной постоянной**.
- В реальных газах величина U включает в себя кинетическую энергию хаотического (теплового) движения молекул + взаимную потенциальную энергию, зависящую от взаимного расположения молекул (зависит от расстояния). При этом, первый вклад зависит от T , а второй от V .
- Т.е. U включает потенциальную энергию взаимодействия между молекулами тела, а не их потенциальная энергия во внешнем поле сил (например, в поле сил тяжести).

Напомним: Функцией состояния

- Так как все определяется изменением (производной) энергии, а энергия взаимодействия электронов внутренних оболочек с ядрами и внутриядерные процессы не меняются, то молекулярная физика не берет их в расчет (и величина U их и не включает).
- U - является функцией состояния системы. **Функцией состояния** – функция независимых параметров, которая **независимо от предыстории** системы определяет данное **равновесное** состояние и имеет присущее этому состоянию значение. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 разность $U_2 - U_1$ не зависит от способа перехода. При **круговом** процессе (не зависит от пути интегрирования) и $\Rightarrow dU$ -полный дифференциал.
- Кроме U это энтропия S , температура T , давление p , объем V , энтальпия $H=U+pV$, свободная энергия $F=U-pV$

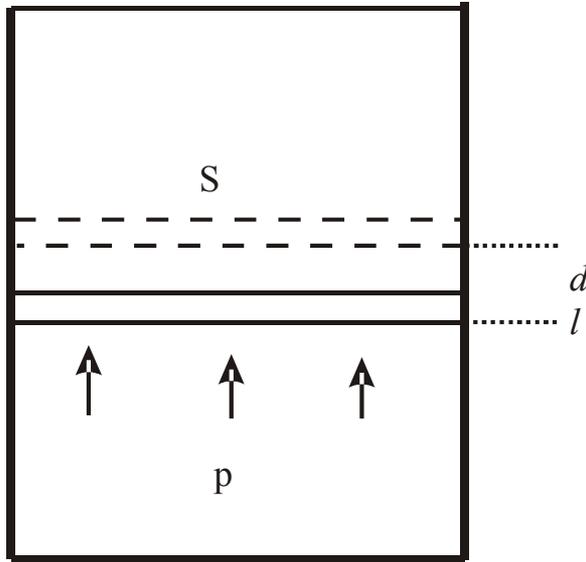
Внутренняя энергия идеального газа

В идеальном газе о кинетической энергии колебательного, вращательного движений нет => есть только кинетическая энергия **хаотического** движения. Так как взаимодействия между молекулами в идеальном газе тоже нет, то **потенциальная энергия равна нулю** и внутренняя энергия U складывается только из средних кинетических энергий молекул. Для 1 моля получаем:

$$U_M = N_A \bar{E} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

- зависит только от T и не зависит от p и V и складывается из кинетической энергии молекул и => величина U аддитивна.
- для **реальных** газов надо учитывать потенциальную энергию. U не аддитивна и зависит от расстояния (от объема).

Работа газа



Пусть газ, находящийся в цилиндрическом сосуде под поршнем при давлении p расширяется при этом давлении (за счет нагревания) и перемещает поршень сечением S на расстояние dl .

Элементарная работа δA при элементарном перемещении dl под действием силы давления на поршень $F=pS$ равна:

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV$$

Если объем изменяется от V_1 до V_2 , то работа на этом участке равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Как связаны внутренняя энергия, работа и теплота?

Первое начало термодинамики

Подводимое к системе тепло Q будет расходоваться на изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и на совершении этой системой работы над внешними телами A :

$$Q = \Delta U + A, \quad \delta Q = dU + \delta A = dU + p dV$$

Это **1-е начало термодинамики**. Одно из двух основных и представляет собой **закон сохранения энергии** для систем в которых существенное значение имеют тепловые процессы. Сформулирован в середине 19 века Майером, Джоулем и Гельмгольцем. Под **работой** понимаем не только механические силы но и **любой другой природы** (магнитные, электрические).

- dU - полный дифференциал, но далее мы увидим, что совершаемая работа зависит от характера процесса (пути) \Rightarrow из 1-го начала видим, что ∞ малое количество теплоты δQ зависит от пути и не является полным дифференциалом \Rightarrow должны использовать знак δ (дельта)

Первое начало термодинамики

Можно сформулировать еще проще: **невозможен вечный двигатель 1-го рода, то есть двигатель, производящий работу из ничего.** Вечным двигателем 1-го рода: двигатель с коэффициентом полезного действия (КПД) более 100% ($\eta > 100\%$) т.е работа совершается в большем количестве чем полученная извне энергия. Те раз запустили в ход и совершает работу неограниченно долго не заимствуя энергии из вне. По 1-му началу термодинамики система может совершать работу только за счет своей внутренней энергии или каких либо внешних источников тепла. Т.е. утверждается, что закон сохранения энергии нарушить и создать двигатель 1-го рода нельзя. С 13 века строили, но с 1775 года никакие модели Парижской академией не рассматриваются.

Теплоемкость

Теплоемкость тела - количество теплоты, которое надо сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1 градус. Если сообщается ∞ малое количество теплоты δQ и в результате начальная температура \nearrow на dT то $c = \delta Q/dT$. Т.е. это отношение количества теплоты поглощаемой телом при ∞ малом изменении его температуры к этому изменению

- На практике имеют дело с теплоемкостью единицы массы вещества, называемой **удельной теплоемкостью c** . Теплоемкость **моля** вещества - **молярной теплоемкостью**. Далее будем говорить о ней и обозначать ее в зависимости от рассматриваемого процесса c_p или c_v . Она измеряется в Дж/моль К или кал/моль К (от лат. Calor—тепло, 1 кал=4.1868 Дж).
- А на практике? Про единицы Дж/кг К и Дж/м³ К лучше не забывать (**давайте посмотрим фильм про теплоемкость металлов**)
- δQ **зависит от характера процесса** т.е. не только от начального и конечного состояния но и от способа которым процессом перехода был осуществлен и \Rightarrow от способа зависит и **c** . Т.е. теплоемкость различна при различных процессах и ее **нельзя считать характеристикой только самого вещества.**

Теплоемкость идеального газа

- В зависимости от условий нагревания теплоемкость может быть различной (в принципе их ∞ много) . В теории газов наиболее важными являются теплоемкость при **постоянном объеме** c_v и при **постоянном давлении** c_p (для твердых тел обычно берется c_p).
- Легче нагреть тело при **постоянном объеме**, так как в этом случае $dV=0$ и $\delta A=pdV=0$ (тело не совершает работы над внешними телами) и в соответствие с 1-м началом термодинамики все подводимое тепло идет на приращение внутренней энергии (на нагрев). Для молярной теплоемкости c_v идеального газа получаем:

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{i}{2} R$$

Внутренняя энергия идеального газа

Подставляя c_v в выражение для внутренней энергии 1 моля, получим выражение в виде:

$$U_M = c_v T$$

Для произвольного количества молей, то есть для любой массы M газа внутренняя энергия с учетом ее аддитивности получается равной:

$$U = \frac{M}{\mu} c_v T$$

Чтобы найти молярную теплоемкость c_p , необходимо знать, какую работу совершит газ, расширяясь при постоянном давлении, то есть при изобарическом процессе.

Первое начало термодинамики или сколько

надо свечей чтобы нагреть ванну ?



Один маленький огонек или свечка это около 100 Вт тепла (спичка массой 0.1 гр содержит 2 кДж если сгорает за 20 сек ($2\text{кДж}/20\text{сек}=100\text{Вт}$). Одна газовая горелка на кухонной плите 2-3 кВт тепла. **Вода имеет большую теплоемкость!**

Электрочайник 2.2 кВт нагревает 1 л воды до 100 С за около 300 сек (расходуется порядка 1 МДж так к.п.д. не 100%). Для постоянно текущей горячей воды надо более 10 кВт. Но экономичная лампочка в 600 Люмен (единица светового потока) берет только 11 Вт а это в 1000 раз меньше. **Т.е. если Вы четыре раза приняли ванну по 1 часу и при этом постоянно текла вода (около 150 МДж) то это равносильно 1 лампочке горящей весь год (12 часов в сутки)!**

ТЕПЛО Q НАШ ГИД А НЕ СВЕТ!!!

Энтропия

По 1-му началу термодинамики для 1 моля

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + \delta A = dU + p dV = c_v dT + p dV = \\ &= c_v dT + \frac{RT}{V} dV \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

Справа сумма полных дифференциалов \Rightarrow и слева должен быть **полный дифференциал $dS = \delta Q/T$** .

Функция S – энтропия (Дж/К моль). δQ становится полным дифференциалом только после деления на интегрирующий множитель T . Слово “энтропия” введено в физику Клаузиусом. В переводе с греческого - “поворот, вращение”. Впервые введено как мера необратимого рассеяния энергии или беспорядка.

Работа газа при постоянном давлении

Для **изобарического** процесса $p = \text{const}$, поэтому выносится за знак интеграла и получаем, что работа одного моля равна:

$$A = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

физический смысл газовой постоянной R - для идеального газа она равна работе совершаемой одним молем идеального газа, расширяющимся при $p = \text{const}$ при нагревании его на один градус. Найдем теплоемкость одного моля при постоянном давлении:

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{dU_M}{dT} + p \frac{dV_M}{dT} = c_v + R$$

Здесь мы взяли из уравнения состояния $V_M = RT/p$ и продифференцировали по T при $p = \text{const}$.

СВЯЗЬ c_p И c_v

Итак, c_p всегда больше, чем c_v : $c_p = c_v + R$

c_p , так же как и c_v , зависит от числа степеней свободы:

$$c_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

Отношение c_p/c_v , обозначаемое буквой γ и зависит только от числа степеней свободы:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}$$

Для одноатомного $c_v \approx 12.5$ Дж/моль К, $c_p \approx 20.8$ Дж/моль К,

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \approx \frac{20.8}{12.5} \approx 1.67 \approx \frac{i+2}{i} = \frac{5}{3} = 1.6(6)$$

Что характеризует с физической точки зрения величина γ ?

Ранее мы видели , что внутренняя энергия идеального газа зависит от теплоемкости c_v и температуры. Однако учитывая что:

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Получим следующее выражение для внутренней энергии идеального газа

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} T = \frac{1}{\gamma - 1} pV$$

Здесь мы учли уравнение Клайперона - Менделеева: $(M/\mu)RT=pV$. Т.е. γ фактически характеризует величину внутренней энергии идеального газа при известных значениях p и V .

Теплоемкость

- Для жидкостей и твердых тел c_p и c_v близки.
- В реальности полученные соотношения не позволяют вычислить зависимость всех вкладов в теплоемкость от T (требуется знание микроструктуры вещества). Хотя опять прослеживается связь между микро и макро состояниями. Например, решеточный вклад легко охарактеризовать макропараметром – температурой Дебая. Но есть еще вклады от электронной и магнитной структуры, которые вычислить гораздо сложнее.
- Для реальных газов есть зависимость $U(V)$ и \Rightarrow заметные отличия.

Работа газа при постоянной температуре

Чтобы вычислить работу одного моля идеального газа при **изотермическом** процессе ($T=\text{const}$), заменим давление в формуле $\delta A = p dV$ его выражением через другие величины в соответствии с уравнением состояния и проинтегрируем. В результате получим (температуру можно вынести за знак интеграла, поскольку она постоянна):

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Итак, работа, совершаемая молем идеальным газом при $T=\text{const}$ равна:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При изотермическом процессе изменение внутренней энергии равно нулю и все тепло идет в работу.

Адиабатический процесс

- В частном случае подводимое (или отводимое) к (от) системе(ы) тепло может быть равно нулю $\delta Q = 0$. Т.е. процесс протекает без теплообмена с внешней средой. Такой процесс называется **адиабатическим**. Например, если есть высокий вакуум (но и тогда есть тепловое излучение) или быстрые импульсные процессы (но они не равновесны). Строго говоря таких процессов не существует.
- На реальной физике при равновесных адиабатических процессах постоянна энтропия и они называются также изоэнтропийными ($S = \text{const}$). Уравнение **адиабатического** процесса внешне похоже на уравнение **изотермического** процесса.
- **Зачем мы все это делаем? Просто изучаем 1-е начало. Т.е. ранее мы в 1-м начале обнуляли δA (при $dV=0$), потом внутреннюю энергию (при $T = \text{const}$), а теперь попробуем положить $\delta Q = 0$.**

Адиабатический процесс

Подставим в 1-е начало термодинамики выражения для внутренней энергии и элементарной работы:

$$U = \frac{M}{\mu} c_v T \quad \text{и} \quad \delta A = p dV$$

$$\delta Q = d\left(\frac{M}{\mu} c_v T\right) + p dV$$

Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и $\delta A = -dU$.

Следовательно:

$$\frac{M}{\mu} c_v dT = -p dV$$

Адиабатический процесс

Дифференциал уравнения Клапейрона-Менделеева дает следующее выражение:

$$pdV + Vdp = \frac{M}{\mu} R dT$$

Выразив величину $\frac{M}{\mu} dT$ из предыдущего уравнения и подставив получим:

$$pdV\left(1 + \frac{R}{C_v}\right) + Vdp = 0$$

Так как

$$1 + \frac{R}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

Адиабатический процесс

выражение приобретает вид:

$$\gamma p dV + V dp = 0$$

Поделив уравнение на произведение pV , приходим к соотношению:

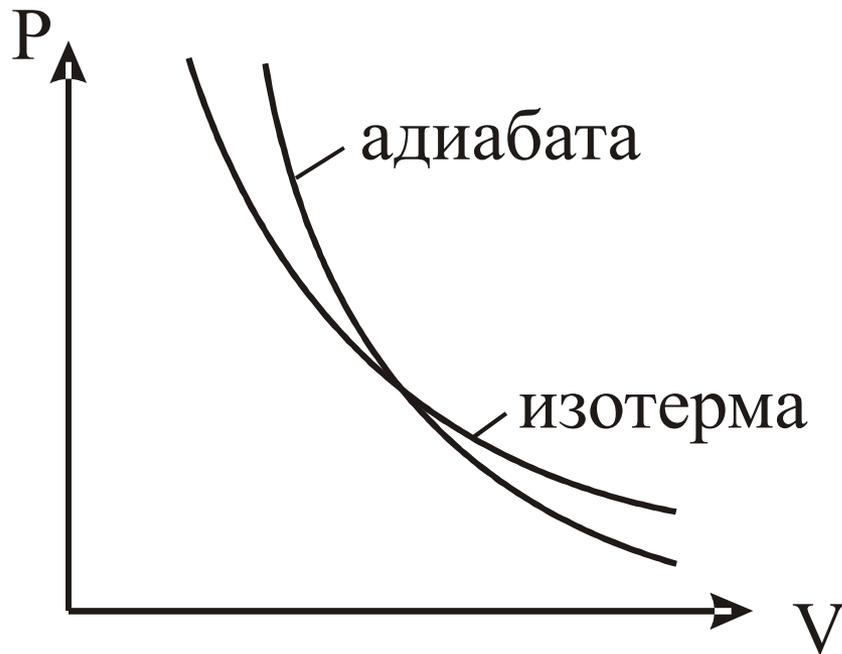
$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Слева имеем дифференциал $d \ln(pV^\gamma)$, который оказывается равным нулю. Следовательно:

$$pV^\gamma = \text{const}; p = \text{const} \frac{1}{V^\gamma}$$

Это уравнение и является **уравнением адиабатического процесса**. Это важное уравнение называют еще и **уравнением Пуассона**.

Уравнение адиабаты



Так как $\gamma > 1$ (из-за того, что c_p всегда больше, чем c_v), то на графике в координатах p - V **адиабата** ($p = \text{const}/V^\gamma$) **всегда идет круче**, чем изотерма ($p = \text{const}/V$)

Уравнение адиабаты можно записать и в координатах T - V . Для этого надо исключить давление p из уравнения воспользовавшись уравнением состояния $pV = RT$. В результате получаем:

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

Примеры адиабатического процесса

Примером адиабатического процесса может быть быстрое сжатие (чтобы не успел произойти теплообмен с окружающей средой) газа в цилиндре под поршнем. При этом за счет совершения **работы внешней силой** **растет внутренняя энергия** газа, а значит, и его температура. При быстром расширении работа совершается **за счет внутренней энергии газа и его температура понижается**. Величину работы можно найти.

Все как под поршнем в цикле Дизеля!

Работа идеального газа при адиабатическом процессе

Если тепло не подводится, **то работа газом совершается за счет убыли внутренней энергии**

Работа при адиабатическом процессе равна:

$$\delta A_{12} = -dU = c_V dT$$

$$A = -c_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -c_V (T_2 - T_1) = -\frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = \frac{R}{1-\gamma} (T_1 - T_2)$$

Т.е. получили практически тоже самое, что и для изобарического процесса, но R поделено на -0.67 . Т.е. **работа при адиабатическом процессе меньше чем при изобарическом на величину $1-\gamma \approx -0.67$ и \Rightarrow знак будет $+$ т.е. есть разница только в величине.**

Работа одного моля при различных процессах

- При **изобарическом** процессе для ($p=\text{const}$):

$$A=R(T_2-T_1)$$

- При **адиабатическом** процессе ($\delta Q = 0$ или $S=\text{const}$):

$$A = \frac{R}{1-\gamma} (T_1 - T_2)$$

- При **изотермическом** процессе ($T=\text{const}$):

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Т.е. замечаем , что работа всегда линейно пропорциональна величине R (надо вставить сюда для изохорического еще и всю лекцию переделать для 1 моля)

ФАКУЛЬТАТИВНО: Политропные процессы

- **Политропный** (политропический) это процесс, при котором **сохраняется теплоемкость c** . Для идеального газа справедливо уравнение:

$$pV^n = \text{const} \quad A = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

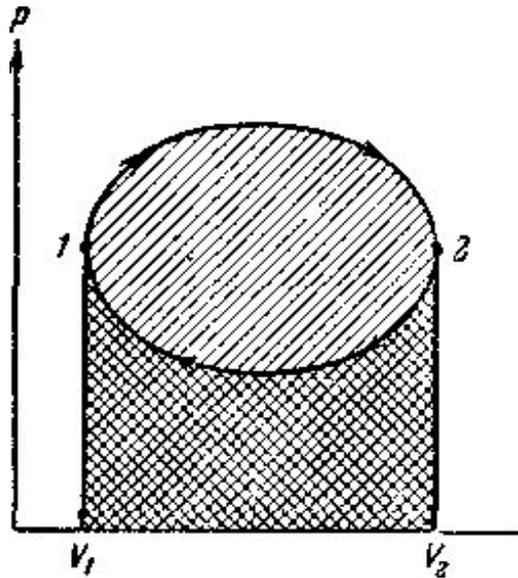
где n может принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$.

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v}$$

Изобарический ($c=c_p$, $n=0$), изотермический ($c=\infty$, $n=1$) и изохорический ($c=c_v$, $n=\infty$), адиабаты ($c=0$, $n=c_p/c_v$) процессы являются частными случаями

политропического процесса изменения состояния системы.

Циклические процессы



Круговым процессом (или циклом) называется такой процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние. На графике цикл изображается замкнутой кривой.

Работа, совершаемая при круговом

процессе, численно **равна площади**, охватываемой кривой. После совершения цикла система возвращается в прежнее состояние. Поэтому **всякая функция состояния, в частности внутренняя энергия, имеет в начале и конце цикла одинаковое значение $\delta Q = -\delta A$.**

Тепловая машина

Существенным достижением термодинамики является решение принципиального вопроса о **максимально возможном коэффициенте полезного действия (КПД) для всех тепловых машин, независимо от их конкретного устройства.** Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократно некий круговой процесс (цикл). Общим для всех тепловых машин является обязательное наличие трех частей: **нагреватель, холодильник и рабочее тело.**

Модели тепловых двигателей

- Показываем пример модели машины работающей по циклу Стирлинга!
- Смотрим опыт Дарлингга!

Фазовые переходы

- Вставить хотя бы пару слайдов

- Montreux, Switzerland, ESA publications SP-636 (CD), p. 4, 2007.
- [9] Buchwitz, M., O. Schneising, J. P. Burrows, H. Bovensmann, M. Reuter, J. Notholt, First direct observation of the atmospheric CO₂ year-to-year increase from space, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4249-4256, 2007.
- [10] J.-F. Meirink, H. Eskes and A.P.H. Goede, Sensitivity analysis of methane emissions derived from SCIAMACHY observations through inverse modeling *Atmos Chem Phys* 6 pp. 1275-1292 (2006)
- [11] Buchwitz, M., Khlystova, I., Bovensmann, H., and Burrows, J. P., Three years of global carbon monoxide from SCIAMACHY: Comparison with MOPITT and first results related to detection of enhanced CO over cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2399-2411 (2007)
- [12] Dils, B., et al. Validation of WFM-DOAS v0.6 CO and v1.0 CH₄ scientific products using European ground-based FTIR measurements, Proc. 3rd Workshop Atmos. Chem. Validation ENVISAT (ACVE-3), 4-7 Dec. 2006, ESA/ESRIN, Frascati, Italy, ESA Publication SP-642 (CD), 2006, and Dils, B., et al. Comparisons between SCIAMACHY and ground-based FTIR data for total columns of CO, CH₄, CO₂ and N₂O, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1953-1976 (2006)
- [13] A.P.H. Goede et al. PROMOTE Protocol Monitoring for the GMES Service Element, ESA AO/1-4302/02/I-IW, March 2004, see www.gse-promote.org
- [14] M. Buchwitz, V.V. Rozanov, and J.P. Burrows, A near-infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH₄, CO, CO₂, H₂O, and N₂O total column amounts from SCIAMACHY Envisat-1 nadir radiances, *J. Geophys. Res.* 105, 15,231-15,245, 2000.

The sauna – revisited [DOI: 10.1051/epn:2007025]

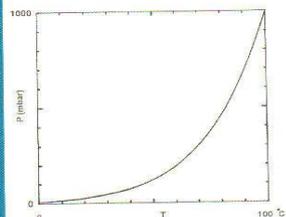
L.F.J (Jo) Hermans and Timo Vesala

In Europhysics News 37/6 (2006) we addressed several aspects of the funny situation in which we find ourselves when visiting the sauna. One question remained a bit open: What exactly causes the temporary heat pulse that we feel when we throw some water on the hot stones, thereby temporarily elevating the air humidity? All we could produce at the time was the 'educated guess' that at least four different contributions could play a role. But that did not really solve the question satisfactorily. Fortunately, Timo Vesala, professor of Meteorology at the University of Helsinki, came to the rescue. Having done qualitative observations during a few years in his own sauna twice a week, he solved this non-trivial problem and published a paper on the issue [1]).

Here is the surprise: The latent heat released in the condensation of water vapour onto the skin is an important mechanism - perhaps the most important one. The reason is that our skin is most probably the coldest place in the sauna, and the humidity can easily become 100 % near the skin.

That's beautiful! We are used to think in terms of evaporation from our skin, not condensation. But the sauna is something special, and we should think beyond the conservative.

To check the validity of the argument, let us assume the sauna temperature to be 100°C, (real Finnish saunas are somewhere between 80 and 110°C). This eases the analysis since 100 % humidity nicely corresponds to 1000 mbar. What happens can now be easily seen from the vapour pressure curve,



32 • volume 38 • number 6

reproduced here for convenience. As pointed out in the previous sauna item (and readily checked from the curve), the humidity will automatically be 3 % at most if the outside air is heated to sauna temperature. This will go up if extra H₂O is released, for example by perspiration.



In practice, the average humidity seems to be 8 % or so [1]).

From the water vapour pressure curve we see that 8 % humidity (i.e., 80 mbar in this case) will lead to saturation at about 40°C. This is almost exactly the sauna-warmed temperature of our skin: 43°C [1]), as confirmed by infrared skin-temperature observations of female students during the field course on micrometeorology at Hyytiälä Forestry Field Station (unpublished data). In other words: if the humidity is raised a bit, to 10 % for example, condensation onto our skin will be inevitable. And this is precisely what happens when we throw water on the hot stones.

One of us (T.V.) has also done a quantitative analysis to assess the extent to which condensation contributes to the heat pulse. He finds that this latent heat flux is around 4 kW. This is on the same order of magnitude as the ordinary heat flux, which is already enhanced during the heat pulse by the extra convection (the analysis does not include heat exchange by radiation between the body and the hot oven).

So: next time you're in the sauna, you may want to check the perspiration experiment.

But if you prefer to just sit and relax: no sweat. ■

References

- [1] T. Vesala: Phase transitions in Finnish sauna. In: Nucleation and Atmospheric Aerosols. Proceedings of the Fourteenth International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Eds. M. Kulmala and P.E. Wagner, 403-406. Pergamon, 1996.